



REC'D 18 JAN 2005
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 NOV. 2004

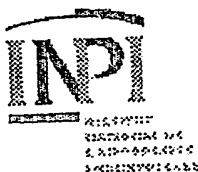
Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE  
PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Geneviève CHAILLOT Cabinet Chaillot 16/20 avenue de l'Agent Sarre BP 74 92703 COLOMBES CEDEX France
Vos références pour ce dossier: B2263FR	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
		SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN EMPILEMENT COUCHE A PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE /SOUS-COUCHE DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE	
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Nom		18 avenue d'Alsace	
Rue		92400 COURBEVOIE	
Code postal et ville		France	
Pays		France	
Nationalité		Société anonyme	
Forme juridique			
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom		CHAILLOT	
Prénom		Geneviève	
Qualité		CPI: 92-1048, Pas de pouvoir	
Cabinet ou Société		Cabinet Chaillot	
Rue		16/20 avenue de l'Agent Sarre	
Code postal et ville		BP 74	
N° de téléphone		92703 COLOMBES CEDEX	
N° de télécopie		0141192777	
Courrier électronique		0147842407	
		cabinet@chaillot.com	
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages
Texte du brevet		textebrevet.pdf	17
		Détails	
		D 11, R 5, AB 1	

<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		1068		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Etablissement immédiat				
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>		Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	10.00
Total à acquitter		EURO		470.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Signé par**

Signataire: FR, Cabinet Chaillot, G. Chaillot

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

**Fonction**

Mandataire agréé (Mandataire 1)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

## Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	23 octobre 2003	<b>Dépôt en ligne: X</b> <b>Dépôt sur support CD:</b>
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0350729	
<b>Vos références pour ce dossier</b>	B2263FR	

**DEMANDEUR**

Nom ou dénomination sociale

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE

Nombre de demandeur(s)

1

Pays

FR

**TITRE DE L'INVENTION**

SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN EMPILEMENT COUCHE A PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE /SOUS-COUCHE DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE

**DOCUMENTS ENVOYES**

Design.PDF

ValidLog.PDF

fee-sheet.xml

package-data.xml

application-body.xml

textebrevet.pdf

FR-office-specific-info.xml

indication-bio-deposit.xml

request.xml

Requetefr.PDF

**EFFECTUE PAR**

Effectué par:

G. Chaillot

Date et heure de réception électronique:

23 octobre 2003 19:36:10

Empreinte officielle du dépôt

9E:7D:E3:7A:D7:27:96:F8:72:F7:75:B5:58:30:C8:39:49:8A:E1:13

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 28 bis, rue de Saint Petersburg  
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 03  
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 53 90

SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN  
EMPILEMENT COUCHE A PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE /SOUS-COUCHE  
DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE

5

La présente invention concerne les substrats tels  
que les substrats en verre, en matériau vitrocéramique ou  
en matière plastique qui ont été munis d'un  
revêtement à propriété photocatalytique pour leur conférer  
10 une fonction dite anti-salissures ou auto-nettoyante.

Une application importante de ces substrats  
concerne des vitrages, qui peuvent être d'applications très  
diverses, des vitrages utilitaires aux vitrages utilisés  
dans l'électroménager, des vitrages pour véhicules aux  
15 vitrages pour bâtiments.

Elle s'applique aussi aux vitrages réfléchissants  
du type miroir (miroir pour habitations ou rétroviseur de  
véhicule) et aux vitrages opacifiés du type allège.

L'invention s'applique aussi, similairement, aux  
20 substrats non transparents, comme des substrats de  
céramique ou tout autre substrat pouvant notamment être  
utilisé comme matériau architectural (métal, carrelages...)  
Elle s'applique de préférence, quelle que soit la nature du  
substrat, à des substrats sensiblement plans ou légèrement  
25 bombés.

Les revêtements photocatalytiques ont déjà été  
étudiés, notamment ceux à base d'oxyde de titane  
cristallisé sous forme anatase. Leur capacité à dégrader  
les salissures d'origine organique ou les micro-organismes

~~30 sous l'effet de rayonnement U.V. est très intéressante.~~

Ils ont aussi souvent un caractère hydrophile, qui permet  
l'évacuation des salissures minérales par projection d'eau  
ou, pour les vitrages extérieurs, par la pluie.

Ce type de revêtement aux propriétés anti-salissures, bactéricides, algicides, a déjà été décrit, notamment dans le brevet WO 97/10186, qui en décrit plusieurs modes d'obtention.

5 Pour exercer sa fonction anti-salissures (hydrophilie et destruction des chaînes de polluants organiques),  $\text{TiO}_2$  doit être au moins en partie cristallisé dans la structure anatase. Sinon  $\text{TiO}_2$  n'est pas fonctionnel et nécessite un traitement thermique après  
10 dépôt afin d'acquérir la structure cristallographique qui le rend efficace.

Ainsi, dans la mesure où  $\text{TiO}_2$  est déposé par une technique de pyrolyse en phase gazeuse (de type CVD) impliquant une haute température, il a spontanément la  
15 bonne structure. S'il est déposé à froid (température ambiante), notamment par une technique de dépôt sous vide, il ne devient fonctionnel qu'après un traitement thermique adapté.

La présente invention vise à proposer une  
20 solution pour obtenir le bon état de  $\text{TiO}_2$  sans faire nécessairement appel à une étape de chauffage. (Il n'est cependant pas exclu qu'une telle étape de chauffage (trempe, recuit) soit envisagée dans certains cas tels que des applications de sécurité ou de durcissement de la  
25 surface du verre.

A cet effet, il est proposé, selon la présente invention, de déposer, juste avant le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$ , une sous-couche qui fournira une base appropriée pour une bonne croissance de la couche de  $\text{TiO}_2$  (croissance  
30 hétéroépitaxiale), cette sous-couche étant avantageusement déposée à la température ambiante et sans nécessiter non plus le chauffage du substrat.

Par la demande internationale WO 02/40417, il est décrit le dépôt d'une sous-couche de  $ZrO_2$  puis de  $TiO_2$  dans de très nombreuses conditions possibles, avec nécessité d'un chauffage, sans que la formation prioritaire d'anatase ne soit mise en évidence, la forme rutile étant également favorisée.

La présente invention a donc d'abord pour objet une structure comprenant un substrat portant, sur au moins une partie de sa surface, une couche à propriété photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) au moins en partie cristallisé dans sa forme anatase, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous d'au moins une couche de  $TiO_2$ , une sous-couche (SC) présentant une structure cristallographique ayant permis une assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de  $TiO_2$ , la propriété photocatalytique ayant été acquise sans une quelconque étape de chauffage.

La sous-couche (SC) est notamment à base d'un composé cristallisé dans un système cubique ou tétragonal et présentant une maille dont la dimension est celle de  $TiO_2$  cristallisé sous forme anatase à  $\pm 8\%$  près, notamment à  $\pm 6\%$  près.

De préférence, la sous-couche (SC) est constituée de  $ATiO_3$ , A désignant le baryum ou le strontium.

L'épaisseur de la sous-couche (SC) n'est pas critique. On peut citer notamment des valeurs comprises entre 10 et 100 nm pour cette épaisseur.

Le substrat est constitué par exemple par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, le cas échéant, reçu au moins une autre couche

fonctionnelle avant l'application de la sous-couche (SC) (dans le cas de plus d'une couche, on peut également parler d'empilement de couches).

Les applications des plaques ont été évoquées ci-dessus. Quant aux fibres, on peut citer leur application à la filtration de l'air ou de l'eau, ainsi que des applications bactéricides.

Dans le cas où le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) peut être une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique. Une telle migration est susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600°C. De telles couches formant barrière aux alcalins sont connues, et on peut citer les couches de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , d'épaisseur par exemple d'au moins 50 nm, comme décrit dans la demande internationale PCT WO 02/24971.

Au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) peut être une couche à fonctionnalité optique (avantageusement pour ajuster l'optique en réflexion), une couche de contrôle thermique ou une couche conductrice.

Les couches à fonctionnalité optique sont notamment des couches anti-reflet, de filtration de rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, etc.. On peut citer les couches de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  amorphe ou cristallisé et photocatalytique,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

Les couches de contrôle thermique sont notamment les couches de contrôle solaire, ou les couches dites bas-émissives.

Les couches conductrices sont notamment les couches chauffantes, d'antenne ou anti-statiques, parmi ces couches, on peut compter les réseaux de fils conducteurs.

A titre d'exemple, on peut mentionner les substrats en verre ou en matériau vitrocéramique, notamment



de type plaques, ayant reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.

- 5           La couche à base de  $\text{TiO}_2$  est constituée par du  $\text{TiO}_2$  seul ou par du  $\text{TiO}_2$  dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.

Conformément à des caractéristiques intéressantes  
10 de la présente invention :

- la couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique (magnétron) et/ou faisceau d'ions ;
- 15 - la sous-couche (SC) a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions ;
- $\text{ATiO}_3$  a été déposé à température ambiante par  
20 pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation de cibles céramiques choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et ATi ;  
25 l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;  
l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère  
30 réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATi ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ;  
la couche de  $\text{TiO}_2$  ayant été déposée dans une étape suivante dans la même enceinte de pulvérisation  
35 cathodique.

La couche de  $\text{TiO}_2$  peut être revêtue par au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  $\text{TiO}_2$ , telle que  $\text{SiO}_2$ .

Les couches destinées à être en contact avec l'atmosphère dans la structure finie sont, suivant les cas, des couches hydrophiles ou hydrophobes.

La présente invention a également pour objet l'application de  $\text{ATiO}_3$  à la constitution d'une couche d'assistance à la cristallisation dans la forme anatase par croissance hétéroépitaxiale d'une couche supérieure à base de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, A désignant le baryum ou le strontium.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une structure telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une sous-couche de  $\text{ATiO}_3$ , A représentant le baryum ou le strontium, puis une couche de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  $\text{TiO}_2$  pouvant ensuite être déposée le cas échéant sur cette dernière.

On peut effectuer successivement le dépôt de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$  et celui de la couche de  $\text{TiO}_2$  à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et  $\text{ATi}$ , l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de

l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de ATi ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ; et la cible utilisée pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  étant Ti ou  $\text{TiO}_x$ ,  
 5  $0 < x < 2$ .

Dans le cas d'un dépôt de  $\text{ATiO}_3$  par pulvérisation cathodique sous vide, la pression peut être comprise entre  $10^{-1}$  et 2,5 Pa.

Dans le cas où  $\text{TiO}_2$  est déposé par pulvérisation  
 10 cathodique, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, l'alimentation est généralement une alimentation en courant continu ou en courant alternatif, et la pression est avantageusement de l'ordre de 1-3 Pa.

Conformément à la présente invention, on peut ne  
 15 pas effectuer d'étape de traitement thermique après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le cas échéant (de la) ou des sur-couche(s).

Dans le cas où l'on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, on peut  
 20 avant l'application de la sous-couche (SC), déposer sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et  
 25 le cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre  $250^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour le recuit, et à une température d'au moins  $600^\circ\text{C}$  pour la trempe.

Les opérations de trempe ou de recuit peuvent  
 30 être effectuées dans des cas où l'on souhaiterait améliorer l'activité de la couche de  $\text{TiO}_2$ .

Les constituants possibles des couches barrières ci-dessus ont été décrits ci-dessus. De telles couches peuvent être déposées par pulvérisation cathodique, le cas  
 35 échéant assistée par champ magnétique, à partir des cibles connues (par exemple Si:Al dans le cas d'une couche de  $\text{SiO}_2$

dopé aluminium), avantageusement en mode pulsé, AC (courant alternatif) ou DC (courant continu), sous une pression de  $10^{-1}$  à 1 Pa, et sous argon et oxygène gazeux.

Avant l'application de la sous-couche (SC) de  
5  $\text{ATiO}_3$ , on peut aussi déposer au moins une couche  
fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité  
optique, les couches de contrôle thermique et les couches  
conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant  
avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous  
10 vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou  
faisceau d'ions.

La présente invention a également pour objet un  
vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou  
plus d'une structure telle que définie ci-dessus, la couche  
15 anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche (SC)  
associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces  
externes, les faces ne présentant pas la couche anti-  
salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche associée  
pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle.  
20 Ces couches fonctionnelles peuvent être choisies parmi  
celles décrites ci-dessus.

De tels vitrages trouvent leur application comme  
vitrage « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-  
condensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le  
25 bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du  
type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales  
d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, avion,  
bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine,  
serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain  
30 (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système  
d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone,  
vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à  
cristaux liquides, électroluminescent, vitrage  
photovoltaïque.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 (de l'invention) : Empilement

5 verre/SiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Sur une plaque de verre d'une épaisseur de 4 mm on a effectué le dépôt des couches successives suivantes :

- 10 - une couche de SiO<sub>2</sub> de 150 nm d'épaisseur ;  
- une couche de BaTiO<sub>3</sub> de 10 nm d'épaisseur ; et  
- une couche de TiO<sub>2</sub> de 100 nm d'épaisseur.

Les trois couches ci-dessus de SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> ont été déposées par pulvérisation cathodique assistée  
15 par champ magnétique (magnétron) dans les conditions respectives suivantes :

- couche de SiO<sub>2</sub> à partir d'une cible Si:Al, avec une alimentation en mode pulsé (fréquence de changement de polarité de 30 kHz) sous une pression de  $2 \times 10^{-3}$  mbar  
20 (0,2 Pa), une puissance de 2000 W, et 15 sccm d'Ar et 15 sccm d'O<sub>2</sub> ;
- couche de BaTiO<sub>3</sub> à partir d'une cible de BaTiO<sub>3</sub>, avec une alimentation radiofréquence, sous une pression de  $4,4 \times 10^{-3}$  mbar (0,44 Pa), une puissance de 350 W, et  
25 50 sccm d'argon ;
- couche de TiO<sub>2</sub> déposée à partir d'une cible de TiO<sub>x</sub>, avec une alimentation en courant continu, sous une pression de  $24 \times 10^{-3}$  mbar (2,4 Pa), une puissance de 2000 W, 200 sccm d'Ar et 2 sccm d'O<sub>2</sub>.

30

Exemple 2 (de l'invention)

On a fabriqué le même empilement qu'à l'Exemple 1 excepté que la couche de BaTiO<sub>2</sub> présentait une épaisseur de  
35 20 nm.

Exemple 3 (comparatif) : Empilement verre/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

On a fabriqué l'empilement ci-dessus dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on n'a pas  
5 déposé la couche de BaTiO<sub>3</sub>.

Exemple 4 : Evaluation de l'activité photocatalytique

On a évalué l'activité photocatalytique de la  
10 couche de TiO<sub>2</sub> de chacun des empilements des Exemples 1 à 3, ainsi que de la couche de TiO<sub>2</sub> d'un empilement commercialisé par la Société Saint-Gobain Glass France sous la marque « Bioclean<sup>TM</sup> », l'évaluation ayant été faite sans recuit, et après un recuit effectué dans les conditions  
15 suivantes : montée de l'ambiante à 500°C à une vitesse de 5°C/min, 2 heures à 500°C, refroidissement naturel.

Le test d'évaluation est le test de photodégradation de l'acide stéarique suivi par transmission infrarouge, décrit dans la demande  
20 internationale PCT WO 00/75087.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

TABLEAU 1

Empilement	TAS* sans recuit (x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	TAS* après recuit (x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )
Exemple 1 (invention)	9,7	40
Exemple 2 (invention)	9,2	32
Exemple 3 (comparatif)	1,2	35

5 \* Test à l'acide stéarique

## REVENDECATIONS

1 - Structure comprenant un substrat portant, sur au moins une partie de sa surface, une couche à  
5 propriété photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) au moins en partie cristallisé dans sa forme anatase, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous d'au moins une couche de  $\text{TiO}_2$ , une sous-couche (SC) présentant une structure  
10 cristallographique ayant permis une assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de  $\text{TiO}_2$ , la propriété photocatalytique ayant été acquise sans une quelconque étape de chauffage.

15 2 - Structure selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) est à base d'un composé cristallisé dans un système cubique ou tétragonal et présentant une maille dont la dimension est celle de  $\text{TiO}_2$  cristallisé sous forme anatase à  $\pm 8 \%$  près,  
20 notamment à  $\pm 6 \%$  près.

3 - Structure selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) est constituée de  $\text{ATiO}_3$ , A désignant le baryum ou le strontium.

25 4 - Structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) a une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm.

5 - Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le substrat est constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de  
30 verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, le cas échéant, reçu au moins une autre couche  
35 fonctionnelle avant l'application de la sous-couche (SC).



6 - Structure selon la revendication 5, dans laquelle le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, caractérisée par le fait qu'au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) est une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique.

7 - Structure selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait qu'au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) est une couche à fonctionnalité optique, une couche de contrôle thermique ou une couche conductrice.

8 - Structure selon l'une des revendications 5 à 7, dans laquelle le substrat est en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisée par le fait que le substrat a reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.

9 - Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la couche à base de  $\text{TiO}_2$  est constituée par du  $\text{TiO}_2$  seul ou par du  $\text{TiO}_2$  dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.

10 - Structure selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

11 - Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

12 - Structure selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée par le fait que  $\text{ATiO}_3$  a été déposé à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou

faisceau d'ions, avec utilisation de cibles céramiques choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , ou  $\text{ATi}$  ;  
 l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et  
 l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne  
 5 contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  
 $\text{ATiO}_3$  comme cible ;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou  
 en courant alternatif et l'atmosphère réactive de  
 l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de  
 10 l'oxygène et de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATi}$   
 ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible,  
 la couche de  $\text{TiO}_2$  ayant été déposée dans une étape suivante  
 dans la même enceinte de pulvérisation cathodique.

13 - Structure selon l'une des revendications 1 à  
 15 12, caractérisée par le fait que la couche de  $\text{TiO}_2$  est  
 revêtue par au moins une sur-couche d'une matière ne  
 perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de  
 $\text{TiO}_2$ , telle que  $\text{SiO}_2$ .

14 - Application de  $\text{ATiO}_3$  à la constitution d'une  
 20 couche d'assistance à la cristallisation dans la forme  
 anatase par croissance hétéroépitaxiale d'une couche  
 supérieure à base de  $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, A désignant  
 le baryum ou le strontium.

15 - Procédé de fabrication d'une structure telle  
 25 que définie à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé  
 par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de  
 matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de  
 type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de  
 verre ou de vitrocéramique, une sous-couche de  $\text{ATiO}_3$ , A  
 30 représentant le baryum ou le strontium, puis une couche de  
 $\text{TiO}_2$  éventuellement dopé, au moins une sur-couche d'une  
 matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la  
 couche de  $\text{TiO}_2$  pouvant ensuite être déposée le cas échéant  
 sur cette dernière.

35 16 - Procédé selon la revendication 15,  
 caractérisé par le fait que l'on effectue successivement le

dépôt de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$  et celui de la couche de  $\text{TiO}_2$  à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et  $\text{ATi}$ , l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ; l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATi}$  ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ; et la cible utilisée pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  étant  $\text{Ti}$  ou  $\text{TiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ .

17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il n'est pas effectué d'étape de traitement thermique après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le cas échéant (de la) ou des sur-couche(s).

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16, dans lequel on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC), on dépose sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre  $250^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour le recuit, et à une température d'au moins  $600^\circ\text{C}$  pour la trempe.

19 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$ , on dépose au moins une couche

dépôt de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$  et celui de la couche de  $\text{TiO}_2$  à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi  $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{ATiO}_{3-x}$  avec  $0 < x \leq 3$ , et  $\text{ATi}$ , l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATiO}_3$  comme cible ;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de  $\text{ATi}$  ou  $\text{ATiO}_{3-x}$  comme cible ; et la cible utilisée pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  étant  $\text{Ti}$  ou  $\text{TiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ .

17 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16, dans lequel on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC), on dépose sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  et le cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre  $250^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , de préférence entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour le recuit, et à une température d'au moins  $600^\circ\text{C}$  pour la trempe.

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC) de  $\text{ATiO}_3$ , on dépose au moins une couche fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous

fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

20 - Vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou plus d'une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 13, la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche associée pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle.

vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

19 - Vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou plus d'une structure telle que  
5 définie à l'une des revendications 1 à 13, la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de  $\text{TiO}_2$  et sa sous-couche associée pouvant comporter  
10 au moins une autre couche fonctionnelle.

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 210103

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>	B2263FR
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	0350729

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN EMPILEMENT COUCHE A PROPRIÉTÉ PHOTOCATALYTIQUE /SOUS-COUCHE DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

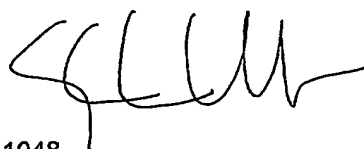
<b>1</b>	Nom	LABROUSSE
	Prénoms	Laurent
Adresse	Rue	29/31, rue Anatole France
	Code postal et ville	91311210 LA COURNEUVE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	NADAUD
	Prénoms	Nicolas
Adresse	Rue	63, avenue Pasteur
	Code postal et ville	914121510 GENTILLY
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Colombes, le 10 novembre 2003

Geneviève Chaillot, mandataire CPI 92-1048





# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Alain MICHELET CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: Q765FR	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
		MORTIER DENSE A BASE DE LIANT ETTRINGITIQUE BINAIRE, COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE PEIGNE DE POLY(OXYDE D'ALKYLENE) ET AU MOINS UNE RESINE ORGANIQUE STRUCTURANTE.	
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	LAFARGE ALUMINATES		
Rue	28 rue Emile Meunier		
Code postal et ville	75016 PARIS		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	MICHELET		
Prénom	Alain		
Qualité	CPI: bm [92-1176, Pas de pouvoir		
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PHELIP		
Rue	7 rue de Madrid		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	33 1 53 04 64 64		
N° de télécopie	33 1 53 04 64 00		
Courrier électronique	cabinet@harle.fr		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	39 D 32, R 6, AB 1
Dessins		dessins.pdf	5 page 5, figures 5



<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>					
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client		607			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>					
Etablissement Immédiat					
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>		Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	18.00	270.00
Total à acquitter		EURO			590.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Signé par**

Signataire: FR, Cabinet Harle et Phelip, A. Michelet

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

**Fonction**

Mandataire agréé (Mandataire 1)